

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JPCO/05748  
10/088170

27.09.00  
REC'D 17 NOV 2000  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月16日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第261347号

出願人  
Applicant(s):

武田薬品工業株式会社

JP005748

EUU

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3089863

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 199130  
 【提出日】 平成11年 9月16日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08G 65/30  
 C08J 11/26

---

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田  
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 児玉 勝久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田  
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 村山 公一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田  
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 熊木 高志

【特許出願人】

【識別番号】 000002934

【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代表者】 武田 國男

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-6779-1498

【選任した代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

---

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分解回収ポリオールの処理方法および分解回収ポリオール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、イソシアネート化合物を加えることによって処理することを特徴とする、分解回収ポリオール処理方法。

【請求項 2】 アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類のアミノ基 1 当量に対して、イソシアネート化合物を、そのイソシアネート化合物のイソシアネート基が 0.8 ～ 1.5 当量となるような割合で加えることを特徴とする、請求項 1 に記載の分解回収ポリオール処理方法。

【請求項 3】 アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類の含量が、5 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の分解回収ポリオール処理方法。

【請求項 4】 アミン類を含有する分解回収ポリオールが、ポリエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の分解回収ポリオール処理方法。

【請求項 5】 ウレタン樹脂を流動化する流動化工程、  
流動化されたウレタン樹脂を加水分解する加水分解工程、および  
加水分解により生成した分解生成物を分離回収する分離回収工程を備えるウレタン樹脂の分解回収方法の、

分離回収工程に適用される、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の分解回収ポリオール処理方法。

【請求項 6】 ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、イソシアネート化合物を加える処理を行うことによって得られることを特徴とする、分解回収ポリオール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分解回収ポリオール処理方法および分解回収ポリオール、詳しく

は、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる分解回収ポリオールを処理する方法、およびその処理方法で処理することによって得られる分解回収ポリオールに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護、資源保護の立場からプラスチック材料のリサイクルが強く望まれるようになってきている。車両のシートや家具類のクッション材として使用されるウレタンフォームなどのウレタン樹脂についても、その事情は同じであり、マテリアルリサイクル法、あるいは、ケミカルリサイクル法など種々のリサイクル法が検討され、一部で実用化されつつある。

【0003】

ウレタン樹脂のケミカルリサイクル法としては、例えば、グリコリシス法（グリコール分解法）、アミノリシス法（アミン分解法）、加水分解法などが知られており、低分子量のグリコール類を用いて分解するグリコリシス法が一部で実用化されている。

【0004】

しかし、アミノリシス法および加水分解法では、分解回収されるポリオール中に、出発原料であるポリイソシアネートの間接原料であるポリアミンや、分解剤として使用されるアミン化合物が溶存するため、これらアミン類をそのまま含む分解回収ポリオールを、ウレタン樹脂の原料として再使用に供すると、ポリオールとポリイソシアネートとの正常な反応を阻害して、不良品の発生を招くなどの要因となる。

【0005】

そのため、アミノリシス法および加水分解法では、分解回収されるポリオール中から、これらアミン類を除去する工程が必要となり、例えば、分解回収ポリオールを塩酸などの鉱酸を含む水で洗浄したり、あるいは、塩酸ガスなどを吹き込んで中和し濾過する方法（特開昭55-86814号公報、特開昭57-80438号公報参照）などが提案されている。しかし、前者の方法では、一般にポリオールが親水性であり、水層との分解が困難であること、また、後者の方法では

、生成するアミンの塩が結晶化しにくく、濾別が困難であるなどの理由から、未だ実用化されるには至っていない。

【0006】

一方、例えば、車両のシートなどに使用される軟質ポリウレタンフォームは、250～320℃の高温高压水を用いて加水分解を行なうことで、容易に、出発原料であるポリオールと、出発原料であるポリイソシアネートの間原料であるポリアミンとに、ほぼ完全に分解されることが知られている（例えば、国際公開 WO 98 / 3 4 9 0 4 号公報参照）。このようにして得られる分解物を、真空蒸留処理することにより、ポリアミンをある程度回収することはできるが、分解回収ポリオール中には、やはり少量のポリアミンが残存し、塩基度が高く、そのままでは、ウレタン樹脂の原料として再使用に供することが困難である。また、この場合においても、分解回収ポリオール中に残存するポリアミンを、塩酸などの鉱酸を用いて中和し、塩として除く方法も知られるが、上記したように、ポリアミンの塩は晶出しにくく濾別することが困難である。また、分解回収ポリオール中に、ポリアミンの塩が残存した場合には、そのポリオールの酸価が高くなり、ウレタン樹脂の原料として再使用に供した時には、ウレタン化反応を遅延するなどの不具合を生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、以上に述べたように、アミノリシス法および加水分解法などのケミカルリサイクル法によって得られる分解回収ポリオール中のアミン類を、如何に処理して、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供し得る分解回収ポリオールを得るかが、現在の重要な課題となっている。

【0008】

本発明は、このような課題に鑑みなされたもので、その目的とするところは、分解回収ポリオールを、そのポリオール中に含まれるアミン類を除去せずとも、簡易な処理により不活性化することによって、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供し得る、分解回収ポリオールの処理方法、およびその処理方法で処理することによって得られる分解回収ポリオールを提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の分解回収ポリオール処理方法は、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、イソシアネート化合物を加えることによって処理することを特徴としている。

---

## 【0010】

また、本発明の分解回収ポリオール処理方法においては、アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類のアミノ基1当量に対して、イソシアネート化合物を、そのイソシアネート化合物のイソシアネート基が0.8～1.5当量となるような割合で加えることが好ましい。また、アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類の含量が、5重量%以下であることが好ましい。また、アミン類を含有する分解回収ポリオールとしては、ポリエーテルポリオールが挙げられる。

## 【0011】

そして、このような分解回収ポリオール処理方法は、ウレタン樹脂を流動化する流動化工程、流動化されたウレタン樹脂を加水分解する加水分解工程、および加水分解により生成した分解生成物を分離回収する分離回収工程を備えるウレタン樹脂の分解回収方法の分離回収工程に、適用することが好ましい。

## 【0012】

また、本発明は、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、イソシアネート化合物を加える処理を行なうことによって得られる分解回収ポリオールをも含むものである。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

本発明の処理方法の対象となる分解回収ポリオールは、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られるポリオールであって、そのポリオール中にアミン類を含有するものである。

## 【0014】

分解の対象とされるポリウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応により得られる合成高分子化合物であって、例えば、軟質、半硬質あるいは硬質ポリウレタンフォーム、注型あるいは熱可塑ポリウレタンエラストマーなどが挙げられる。また、このようなポリウレタン樹脂を分解する方法は、特に限定されることなく公知の方法でよく、例えば、ケミカルリサイクル法として、アルカリ分解法、グリコリシス法（グリコール分解法）、アミノリシス法（アミン分解法）、加水分解法およびこれらの分解方法が組み合わされた方法などが挙げられる。

#### 【0015】

ポリオールは、ポリウレタン樹脂の出発原料となる、水酸基を少なくとも2個以上有する化合物であって、例えば、低分子量ポリオールや高分子量ポリオールなどが挙げられる。

#### 【0016】

低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、キシレングリコールなどの低分子量ジオール、例えば、グリセリン、1,1,1-トリス（ヒドロキシメチル）プロパンなどの低分子量トリオール、例えば、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトール、D-マンニットなどの水酸基を4個以上有する低分子量ポリオールなどが挙げられる。

#### 【0017】

また、高分子量ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、天然油ポリオール、シリコンポリオール、フッ素ポリオール、ポリオレフィンポリオールなどが挙げられる。

#### 【0018】

これらポリオールのうち、高分子量ポリオール、とりわけ、数平均分子量が800～20000程度の高分子量ポリオールが、本発明の処理方法の対象とする



ポリオールとして好適であり、とりわけ、ポリエーテルポリオールが好適である。

【0019】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、活性水素基を有する開始剤に、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させることによって得られる、ポリエチレングリコールおよび／またはポリプロピレングリコール（これらのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む）や、例えば、テトラヒドロフランなどの開環重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

【0020】

また、ポリオールに含有されるアミン類は、例えば、ポリウレタン樹脂の分解によってポリオールとともに生成されるポリイソシアネートの中間原料としてのポリアミンや、アミノリシス法により分解する際の分解剤としてのアミン化合物などが挙げられる。

【0021】

ポリイソシアネートの中間原料としてのポリアミンは、アミノ基を少なくとも2個以上有する化合物であって、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の中間原料であるジアミノジフェニルメタン（MDA）、トリレンジイソシアネート（TDI）の中間原料であるトリレンジアミン（TDA）などの芳香族ジアミン、例えば、キシリレンジイソシアネート（XDI）の中間原料であるキシリレンジアミン（XDA）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）の中間原料であるテトラメチルキシリレンジアミン（TMXDA）などの芳香脂肪族ジアミン、例えば、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（IPDI）の中間原料である3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン（IPDA）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（ $H_{12}$ MDI）の中間原料である4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）（ $H_{12}$ MDA）、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（ $H_6$ XDI）の中間原料であるビス（アミノメチル）シクロヘキサン（ $H_6$ XDA）などの脂環族ジアミン、例えば、

ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）の中間原料であるヘキサメチレンジアミン（HDA）などの脂肪族ジアミン、および、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）の中間原料であるポリメチレンポリフェニルポリアミンなどが挙げられる。

【0022】

また、アミノリシス法により分解する際の分解剤としてのアミン化合物は、例えば、モノアミノ化合物であってもよいが、好ましくは、上記したポリアミンと同様のものが挙げられる。

【0023】

したがって、アミン類が含有される分解回収ポリオールは、より具体的には、例えば、ポリウレタン樹脂が分解されることにより得られる、ウレタン樹脂の出発原料であるポリオールと、同じく出発原料であるポリイソシアネートの中間原料であるポリアミンとの混合物や、さらには、これらと分解剤としてのアミン化合物との混合物などが挙げられる。

【0024】

また、本発明の処理方法では、その対象とするポリオール中に、このようなアミン類が、5重量%以下、好ましくは、4重量%、さらに好ましくは、0.1～3重量%の割合で含有されていることが好ましい。アミン類が、この値を超える割合で含有されていると、後述するように、本発明の処理方法の処理により生成するポリ尿素体が多くなってしまい、用途によっては再使用に供することができない場合がある。

【0025】

そして、本発明の処理方法は、とりわけ、ウレタン樹脂を流動化する流動化工程、流動化されたウレタン樹脂を加水分解する加水分解工程、および加水分解により生成した分解生成物を分離回収する分離回収工程を備えるウレタン樹脂の分解回収方法の、分離回収工程に、好適に適用することができる。

【0026】

以下、本発明の処理方法を、このようなウレタン樹脂の分解回収方法に適用した例として説明する。なお、図1は、このような分解回収方法を工業的に実施す

るための装置の一例を示しており、この図1を参照しながら説明する。ただし、図1は概略図であって、ポンプや加熱装置などの附帯手段は省略されている。

## 【0027】

この分解回収方法の対象となるポリウレタン樹脂は、上記したように、例えば、軟質、半硬質あるいは硬質ポリウレタンフォームや、注型あるいは熱可塑ポリウレタンエラストマーなどであって、より具体的には、これらを、各種の家庭用または産業用の製品として成形加工する際に生ずる切断片および切屑や、これらの製品の使用後の廃品などが対象とされる。なお、これらの製品中に、例えば、繊維、皮革、合成皮革、金属などが多少含まれていても差し支えはないが、処理しやすいように、適宜、所定の大きさに、裁断または粉碎しておくことが好ましい。

## 【0028】

まず、流動化工程では、投入手段としてのホッパ1から投入されたポリウレタン樹脂を流動化槽2内において流動化させる。流動化させる方法としては、例えば、ポリウレタン樹脂にアミン化合物を作用させるアミノリシス、分散媒中にポリウレタン樹脂を物理的攪拌によって分散させるスラリー化、ポリウレタン樹脂を溶媒で溶解させる可溶化などの方法が挙げられる。好ましくは、アミノリシスが用いられる。

## 【0029】

アミノリシスでは、液状とされたアミン化合物中に、ポリウレタン樹脂を加え、約120～220℃、好ましくは、約150～200℃に加熱して、ポリウレタン樹脂を流動化させるようにする。加熱温度がこれより低いと、流動化に時間がかかる場合があり、一方、加熱温度がこれより高いと、アミン化合物の分解や重合が起こり流動化できない場合がある。また、このアミノリシスにおいて用いられる分解剤としてのアミン化合物は、ポリウレタン樹脂の加水分解後に生成するポリアミンであることが好ましい。このようなポリアミンを還流して使用すれば、加水分解後の分離回収が容易となり、またコストの低減を図ることができる。さらに、アミン化合物には、ポリオール化合物を配合してもよい。ポリオール化合物を配合することによって、系中の粘度を低下させて、均一に流動化させる

ことができる。アミン化合物とポリオール化合物とを併用する場合の配合割合は、アミン化合物 1 重量部に対し、ポリオール化合物が 0.5 ～ 5 重量部の範囲であることが好ましい。ポリオール化合物の配合割合がこれより高いと、ポリウレタン樹脂が良好に流動化しない場合がある。また、用いられるポリオール化合物は、上記と同様の理由により、ポリウレタン樹脂の加水分解後に生成するポリオールであることが好ましい。

### 【0030】

より具体的には、図 1 に示すように、後述する脱水槽 6 と加水分解槽 7 との途中から、流動化槽 2 に接続する還流ライン 9 を設けて、ポリウレタン樹脂の加水分解後により生成するポリアミンおよびポリオールの混合物を流動化槽 2 内に還流することによって、アミノリシスを行なうようにすればよい。なお、加水分解槽 7 の下流側のポリアミン回収ラインから流動化槽 2 に接続する還流ライン 10 を設けて、ポリアミンのみを還流するようにしてもよく、またはこれら還流ライン 9 および 10 を併用するようにしてもよい。

### 【0031】

このようにして流動化されたポリウレタン樹脂は、次いで、加水分解工程において、加水分解される。なお、流動化工程において流動化されたポリウレタン樹脂中に繊維や金属などが混在している場合には、図 1 には示していないが、必要により濾過手段などを用いて、これら繊維や金属などを除き、その後に、加水分解工程に移行することが好ましい。

### 【0032】

加水分解は、加水分解槽 3 内において、例えば、給水槽 4 から供給される超臨界水または高温高圧水を用いて、200 ～ 400℃、好ましくは、250 ～ 320℃で、この温度域で水が液状を保ち得る以上の圧力下において行なわれる。この温度より低いと、分解速度が遅い場合があり、一方、この温度より高いと、生成するポリオールあるいはポリアミンの分解または副反応が生じる場合がある。使用される水の重量は、例えば、流動化されたポリウレタン樹脂 1 重量部あたり、0.3 ～ 10.0 重量部（以下「加水比」という。）であることが好ましく、加水比が、0.3 ～ 5.0 であることがさらに好ましい。加水比がこれより低い

と、分解が不完全となる場合があり、一方、加水比がこれより高いと、エネルギーロスが大きく不経済となる場合がある。なお、加水分解時に、少量のアルカリ金属水酸化物やアンモニアなどを触媒として用いてもよい。

【0033】

そして、この加水分解により、流動化されたポリウレタン樹脂は、その出発原料であるポリオールと、~~出発原料であるポリイソシアネートの中間原料である~~ポリアミンとに分解される。

【0034】

次いで、得られた分解生成物を分離回収工程において、分離および回収するのであるが、その前に、加水分解に使用された水、および加水分解により生成した炭酸ガスを除去するために、脱水工程を備えることが好ましい。脱水工程における脱水および脱ガスは、脱水槽 6 内において、例えば、単蒸留、フラッシュ蒸留、減圧蒸留、吸着、乾燥など公知の方法を用いて行なうことができる。好ましくは、フラッシュ蒸留が用いられる。フラッシュ蒸留では、加水分解工程において高圧となっている水および炭酸ガスを、圧力調節弁 5 などを用いて、大気圧下に開放するのみの簡易な操作により、水および炭酸ガスを減圧蒸発させることができる。

【0035】

次いで、分離回収工程において、水および炭酸ガスが除去されたポリオールとアミン類（このアミン類は、主として出発原料であるポリイソシアネートの中間原料であるポリアミンであるが、アミノリシスに用いられる分解剤としてのアミン化合物が含まれる。）との混合物から、ポリオールとアミン類とのそれぞれに分離して回収する。この工程において、本発明の処理方法が適用される。

【0036】

分離回収工程においては、本発明の処理方法を用いて、ポリオールとアミン類との混合物を直接処理してもよいが、好ましくは、まず、分離工程において、粗ポリオールと粗アミン類とに粗分離し、得られた粗ポリオールを、次の処理工程において、本発明の処理方法によって処理することが好ましい。

【0037】

分離工程におけるポリオールとアミン類との粗分離は、分離槽 7 内において、例えば、蒸留、抽出、遠心分離、吸着、乾燥など公知の方法を用いて行なうことができる。高分子量ポリオールを回収する場合には、蒸留が好ましく用いられる。蒸留によれば、軽沸分として粗アミン類を、重沸分として粗ポリオールを、それぞれ効率よく分離できる。なお、この分離工程においては、上記したように、~~ポリオール中に含まれるアミン類の含量が 5 重量%以下となるように粗分離する~~ことが好ましい。アミン類の含量が 5 重量%を超えると、上記したように、処理後のポリオール中のポリ尿素体が多くなってしまい、用途によっては再使用に供することができない場合がある。

## 【0038】

そして、処理工程においては、処理槽 8 内において、本発明の処理方法を用いて、粗ポリオール、つまり、アミン類を含有するポリオールを処理する。

## 【0039】

この処理は、アミン類を含有するポリオールに、イソシアネート化合物を加えることにより行なう。アミン類を含有するポリオールに、イソシアネート化合物を加えると、イソシアネート化合物の有するイソシアネート基が、アミン類の有するアミノ基と反応してポリ尿素体が生成され、これによって、アミン類が不活性化される。

## 【0040】

なお、イソシアネート化合物の有するイソシアネート基は、ポリオールの有する水酸基とも反応可能であるが、イソシアネート基に対するアミノ基の反応性が、イソシアネート基に対する水酸基の反応性よりも高いため、アミン類を含有するポリオールに、イソシアネート化合物が加えられた時には、イソシアネート化合物のイソシアネート基は、アミン類のアミノ基と選択的に反応する。

## 【0041】

イソシアネート化合物は、少なくとも 1 個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、フェニルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物や、ウレタン樹脂の原料として使用される、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI) などの芳香族ジイソシ

アネート、例えば、キシリレンジイソシアネート (XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) などの芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (IPDI)、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) ( $H_{12}$ MDI)、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン ( $H_6$  XDI) などの脂環族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) などの脂肪族ジイソシアネートなどが用いられる。これらイソシアネート化合物は、1種または2種以上併用してもよく、分解、分離および回収の条件や、再使用に供する用途などにより、適宜選択される。

#### 【0042】

また、イソシアネート化合物を加える量は、ポリオール中のアミン類のアミノ基1当量に対して、イソシアネート化合物のイソシアネート基が0.8~1.5当量、好ましくは、0.9~1.3当量となるような割合であることが好ましい。この当量より少ないと、イソシアネート化合物と反応しないアミノ基を有するアミン類の残存量が多くなり、このポリオールをウレタン樹脂の原料として再使用に供した時に、ポリイソシアネートとの正常な反応が進行せず、不良品を生じる場合がある。一方、この当量より多いと、イソシアネート化合物のイソシアネート基がポリオールとより多く反応してしまい、ポリオールの品質が低下する場合がある。

#### 【0043】

また、イソシアネート化合物を加える量は、ポリオール中に含まれる1級水酸基および2級水酸基の割合によっても、適宜変更することが好ましい。1級水酸基は、2級水酸基に比べてイソシアネート基との反応性が高いため、例えば、ポリオール中の1級水酸基含量が多い場合には、アミノ基に対するイソシアネート基の割合を多くするほうが良く、一方、ポリオール中の2級水酸基含量が多い場合には、例えば、アミノ基に対するイソシアネート基の割合を少なくする (例えば、当量比を1.0近傍にする。) ほうが良い。なお、ポリオール中に1級水酸基が多いか2級水酸基が多いかは、例えば、分解するウレタン樹脂の種類から判断すればよい。

【0044】

また、この処理は、より具体的には、処理槽 8 内において、粗ポリオールを攪拌しつつ、上記した割合にてイソシアネート化合物を添加すればよい。この処理は、常温で行なってもよいが、ポリオールの粘度を低下させ、また、イソシアネート化合物とアミン類との反応を短時間に完結させるためには、例えば、50～100℃で行なうことが好ましい。

---

【0045】

このような処理によると、分解回収されるポリオールにイソシアネート化合物を加えるのみで、アミン類を不活性化することができ、簡易かつ工業的に実施にすることができ、しかも、このような処理によって得られるポリオールは、ウレタン樹脂の原料として再使用に供しても、アミン類によるウレタン化反応の阻害はなく、また、酸による中和処理のように酸価が高くなってしまうこともないので、品質の高いポリオールとして、各種の分野において再使用に供することができる。

【0046】

なお、この処理により得られるポリオールは、ポリオール中に、アミン類とイソシアネート化合物とが反応したポリ尿素体が分散した性状（ポリ尿素体分散ポリオール）となるが、このようなポリ尿素体が分散していても、ポリオールの品質を特に阻害するものではなく、また、得られたポリオール中のポリ尿素体の割合や分散状態にもよるが、例えば、ポリマー分散ポリオールなどの用途として使用することができる。

【0047】

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されるものではない。

【0048】

参考例 1（ポリウレタンフォームの分解例）

流動化工程：

温度計、攪拌器、および窒素ガス導入管を備えた 2000 ml の 4 つ口フラス



コ中に、トリレンジアミン 500 g を仕込み、外部から加熱して 170℃ に昇温した。この液中に、数平均分子量 3000 のポリプロピレントリオールとトリレンジイソシアネート（商品名：タケネート 80、武田薬品工業（株）製）とを用いて発泡された密度が  $25 \text{ kg/m}^3$  の軟質ポリウレタンフォーム 300 g を加え、同温度で 1 時間攪拌し、このポリウレタンフォームを完全に溶解させた。

## 【0049】

## 加水分解工程：

次いで、温度計および圧力計を備えた内容量 2000 ml のオートクレーブ中に、上記で得られたポリウレタンフォーム溶解液 500 g と純水 500 g とを仕込み、窒素ガスで置換後、外部から加熱し、270℃ まで加熱した。この時の内圧は 6.7 MPa を示した。この温度において 20 分放置したが、これ以上の昇圧は認められなかった。オートクレーブを室温まで冷却した後、120℃ で窒素ストリッピングにより脱水を行なった。内容物をメタノールで希釈し、GPC で分析した結果、ポリオールの領域については、数平均分子量 3000 のポリプロピレントリオールに相当するピーク以外に高分子量化合物は認められず、また、アミンの領域でもトリレンジアミンに相当するピークのみが認められた。また、NMR による分析の結果、分解生成物中には、ウレタン結合や尿素結合が存在しないことが分かった。

## 【0050】

## 分離回収工程：

次に、得られた分解液を、280℃、15 torr で薄膜蒸留することにより、トリレンジアミンの除去を行ない、ポリプロピレントリオールを残留液として回収した。トリレンジアミンの除去を行なった後の残留液中のトリレンジアミンの含量は、2.2 重量% であり、残留液のアミン価は、 $20 \text{ mg KOH/g}$ 、粘度は、 $580 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$  であった。

## 【0051】

## 実施例 1

## TMXDI による処理工程：

参考例 1 で回収されたポリプロピレントリオール 250 g を、温度計、攪拌機

、および窒素ガス導入管を備えた500mlの4つ口フラスコ中に仕込み、65℃に加熱した後、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I) 10.9g(NCO/NH<sub>2</sub> 当量比1.0)を16分間で滴下した。その後、65℃で1時間エージングした後、反応を終了した。反応後のポリプロピレントリオールの粘度は、1270mPa・s/25℃、アミン価は、2.96mg KOH/gであり、このポリプロピレントリオールを、ポリウレタンフォームの原料として再使用しても、発泡に問題のないレベルまで、アミン価を低減することができた。

## 【0052】

## 実施例2

H<sub>6</sub> XD Iによる処理工程：

参考例1で回収されたポリプロピレントリオール250gを、温度計、攪拌機、および窒素ガス導入管を備えた500mlの4つ口フラスコ中に仕込み、65℃に加熱した後、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H<sub>6</sub> XD I) 10.0g(NCO/NH<sub>2</sub> 当量比1.2)を7分間で滴下した。その後、65℃で1時間エージングした後、反応を終了した。反応後のポリプロピレントリオールの粘度は、3000mPa・s/25℃、アミン価は、4.37mg KOH/gであり、このポリプロピレントリオールを、ポリウレタンフォームの原料として再使用しても、発泡に問題のないレベルまで、アミン価を低減することができた。

## 【0053】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の分解回収ポリオール処理方法では、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、イソシアネート化合物を加えるのみで、アミン類を不活性化することができ、簡易かつ工業的に実施にすることができる。しかも、このような処理によって得られる分解回収ポリオールは、ウレタン樹脂の原料として再使用に供しても、アミン類によるウレタン化反応の阻害はなく、また、酸による中和処理のように酸価が高くなってしまわないので、品質の高いポリオールとして、各種の分野において再使用に供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の分解回収ポリオール処理方法が適用される、ポリウレタン樹脂の分解回収方法を工業的に実施するための装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

2 流動槽

---

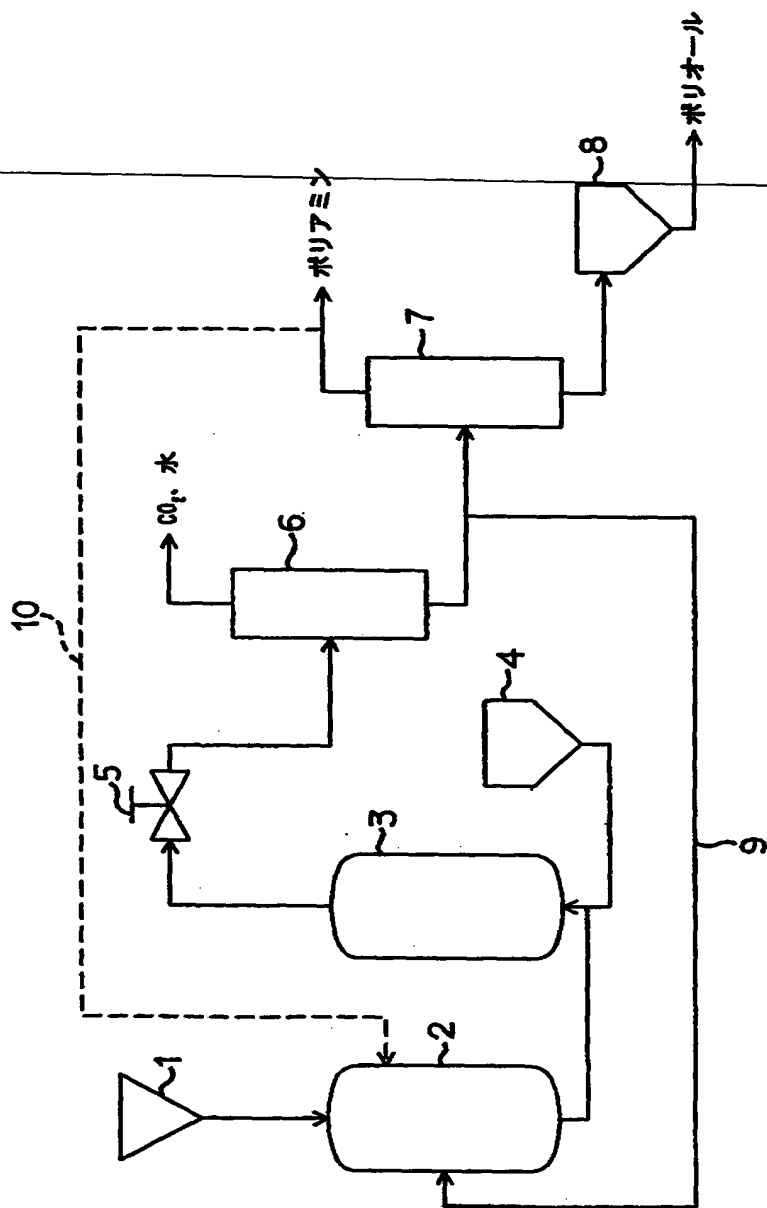
3 加水分解槽

7 分離槽

8 処理槽

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分解回収ポリオールを、そのポリオール中に含まれるアミン類を除去せずとも、簡易な処理により不活性化することによって、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供し得る分解回収ポリオールの処理方法、およびその処理方法で処理することによって得られる分解回収ポリオールを提供すること。

---

【解決手段】 ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、イソシアネート化合物を加える。これによって、イソシアネート化合物の有するイソシアネート基が、アミン類の有するアミノ基と選択的に反応してポリ尿素体が生成され、アミン類が不活性化される。このような処理は、簡易かつ工業的に実施でき、しかも、得られたポリオールを、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供することができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

---

1. 変更年月日	1992年 1月22日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
氏 名	武田薬品工業株式会社